

SELEÇÃO DE SOLVENTES (II)

(Novo método)

POR

GERSON PEREIRA PINTO

Em trabalho anterior (1) mostrámos a possibilidade de aplicação à *seleção de solventes* da equação hiperbólica seguinte:

$$y^{-1} = a + b.x^{-1} \quad (I)$$

Indicámos sua dedução baseada em raciocínio puramente algébrico, segundo pode ser visto em Sokolnikoff — "Higher Mathematics for Engineers and Physicists", pg. 527 e seguintes, edição de 1941.

O presente trabalho se ocupa da dedução da equação (I), a partir de considerações físico-químicas.

I. INTRODUÇÃO

A indústria de extração da matéria prima oleaginosa por meio de solventes ainda se encontra incipiente em nosso país: não nos move, assim, o desejo de advogar seu emprêgo intensivo no Brasil.

Não possuímos em grande escala, ou ao menos em quantidades adequadas, a produção dos solventes hidrocarbône-

(1) PEREIRA PINTO, G. — Seleção de Solventes — Boletim Técnico do Instituto Agrônomo do Norte, n. 22, Dezembro de 1950.

tos, que está sendo iniciada atualmente em território baiano. Quanto ao benzeno, a produção de Volta-Redonda já é animadora, mas quase nada fabricamos de solventes clorados e sulfurados, também muito empregados na extração de óleos.

Por conseguinte, ainda é cedo tentarmos a aplicação de solventes orgânicos em *larga escala* na indústria de óleos ou mesmo, a conversão das nossas fabricas para tal fim. Caso isso sucedesse, ficaríamos a depender do estrangeiro em relação ao fornecimento de tais matérias primas.

Todavia a indústria de óleos, vem recorrendo ao uso de solventes para esgotamento em *pequena escala*, das tortas residuais de prensagens, como da mamona.

E' que de acôrdo com o valor do óleo ou o destino a ser dado ao resíduo da prensagem há interêsse de esgotá-lo ao máximo do óleo residual.

Ademais, atualmente é muito econômico associar ao sistema de prensas, aparelhagem para solventes. E' usual, na Europa, no caso de material rico em óleo, o trabalho das prensas para baixar o teor do mesmo nas sementes e amêndoas oleaginosas para 20-25%, sendo esta quantidade restante retirada pela instalação de extratores funcionando com solventes.

No sentido de melhor orientar a escolha de solventes para o trabalho com tortas e amêndoas oleaginosas, é que mostrámos na publicação anterior já citada a possibilidade de emprêgo da equação (I).

II. CONSIDERAÇÕES

Quando uma substância A é transferida de um para outro meio, de uma para outra fase, sendo ambas praticamente imiscíveis entre sí, dá-se geralmente a êsse processo o nome de *extração*.

No presente trabalho interessa-nos de perto o caso da extração de um líquido (óleo) ou semi-sólido (gordura) de um conjunto de substâncias formando a torta.

Para aplicação industrial da extração por solventes, existem diversos tipos de aparelhos, que diferem quanto ao modo

como se processa a ação do solvente sobre o material a ser extraído.

Podemos sucintamente agrupar os vários tipos de aparelhos aos sistemas chamados *simples* ou em “*batch*”, *contra-corrente* e *misto*.

Ao sistema chamado *simples* pertencem os extratores de tipo primitivo, em que o solvente em determinadas quantidades age sobre certas porções do material durante um certo tempo após o que separa-se solvente com soluto. O material extraído poderá sofrer uma ou mais vezes a ação de novas porções do solvente puro.

São tipos industriais os extratores de VOHL, DEISS, MERZ, WEGELIN & HUBNER e os conhecidos extratores de laboratório SOXHLET, SLOTA, WILLEY-RICHARDSON, UNDERWITER e outros.

Os mais modernos extratores industriais pertencem todavia ao sistema *contra-corrente* onde solvente e material a extrair caminham em sentido contrário, ou seja: o material virgem sofre ação do solvente contendo já parte do soluto e à medida que o material original vai sendo esgotado sofre a ação de porções de solvente cada vez mais puras.

Entre os tipos industriais mais em voga, podemos citar os extratores tipo BOLLMANN, HILDEBRANDT, ALLIS-CHALMERS, KENNEDY, FORD e modificações.

Ao terceiro sistema apontado ou seja, ao sistema *misto*, pertencem os extratores que associam o sistema *simples* ao de *contra-corrente*. São conhecidos também sob a denominação de “*batch counter-current*” ou de “*extração metódica*”. Como tipo industrial temos o SEYFERTH, muito usado para esgotamento dos resíduos da oliveira (“*orujos*”).

No caso particular da extração usando-se os extratores SOXHLET, temos a distinguir dois casos principais, sendo o primeiro de caráter teórico e o segundo tal como acontece na prática.

1.º *Caso ideal*: Durante a ação do solvente há tempo de contacto suficiente entre solvente e material a fim de atingir o equilíbrio, eliminando-se o gradiente de concentração.

Seja a quantidade M total (em massa) do material contendo S% de substâncias *extraíveis*.

Seja $E = e_a + e_b$ = quantidade total de substâncias a extrair contida em M; representemos por e_a a quantidade de substâncias *extraídas* após ação do solvente; por e_b a quantidade de substâncias a *extrair* que permanece no resíduo.

Seja $V = v_a + v_b$ = volume total do solvente em ação na capsula de SOXHLET; chamemos de v_a o volume do solvente que sifona contendo o material extraído que é uma parte de S. Seja v_b o solvente que fica embebido na porção de material, por adsorção ou absorção.

Admitamos no caso ideal, que o material consiste de pequenas partículas *impermeáveis* e *insolúveis*, molhadas inteiramente com a substância a extrair.

Se tratarmos tal material por um solvente que supomos ter elevado poder de solvência, toda substância a ser extraída entrará em solução e teremos o caso mais fácil para a interpretação matemática.

Teremos inicialmente a questão: quanto de substância extraível ficará no material após o primeiro tratamento?

Convem salientarmos que nem toda a quantidade de solvente poderá ser retirada do material, porque teremos uma parte adsorvida, outra parte retida por meios mecânicos entre as partículas etc...

O caso se complica muito mais, se as partículas não forem impermeáveis (caso prático), onde teremos o solvente penetrando não só nos interstícios intercelulares, como ainda transpondo as paredes das partículas, provocando sua inturgescência e conseqüentemente aumentando seu volume, o que ocasionará o aumento da quantidade de solvente retida após o tratamento.

Se, no caso ideal temos uma quantidade Mg de substância tratada (mergulhada) num aparelho SOXHLET com uma porção de Vml de solvente, não conseguiremos mesmo no caso ideal, recolher toda a quantidade Vml de solvente após o tratamento unitário; recuperaremos sim, a quantidade $v_a < V$ ficando retida uma porção do solvente que chamaremos de v_b .

A relação que existe entre o volume de solvente que é retirado e o que fica retido (v_b) chama-se “quociente de solvencia” ou “solvent ratio”.

$$QS = \frac{v_a}{v_b} = \frac{v_a}{V - v_a} \quad (I)$$

Para facilitar o desenvolvimento podemos admitir que o coeficiente de solubilidade α da substância a extrair existente em M em relação ao solvente, seja bastante elevado, exigindo um tempo mínimo de contacto. Também que o volume V (suficiente para cobrir toda a quantidade M de material), seja posto a agir sobre a substância.

Decorrido certo tempo de contacto dar-se-á a primeira sifonada sendo retirada a quantidade (v_a) do solvente, com uma certa porção (e_a) da substância dissolvida: no seio do material, permanecerá um resíduo que chamaremos de v_b .

Está claro que o material a extrair ficará distribuído entre as porções (v_a) e (v_b) ou seja:

$$E < \frac{v_a}{v_b}$$

Teremos ainda segundo as considerações feitas que após o equilíbrio:

$$e_a = \frac{v_a \cdot E}{V} \quad (II)$$

Igualmente para o material a ser extraído teremos:

$$e_b = \frac{v_b \cdot E}{V} \quad (III)$$

Dividindo (II) por (III):

$$\frac{e_a}{e_b} = \frac{v_a \cdot E}{V} \times \frac{V}{v_b \cdot E} = \frac{v_a}{v_b} \quad \text{ou ainda,}$$

$$\boxed{\frac{e_b}{v_b} = \frac{e_a}{v_a}} \quad \text{(IV)}$$

Então, se na primeira sifonada pudéssemos eliminar o gradiente de concentração poderíamos escrever que:

“a quantidade do soluto que ficou retido no material (e_b) estaria numa relação com o solvente residual (v_b) tal que iguala a razão do soluto (e_a) para o volume que sifonou (v_a).

Aliás, poderíamos também raciocinar da seguinte maneira: como sabemos de (I) e (IV) a distribuição do material extraído em relação ao material a extrair é igual ao “quociente de solvência” e que o fenómeno da dissolução processa-se de acordo com os coeficientes de solubilidade, lei de NERNST (*) que no caso são idênticos pois trata-se da mesma substância em mesmo solvente, desde que todo o conjunto esteja a temperatura uniforme.

As frações de E que se dissolvem em v_a e v_b são proporcionais, aos referidos volumes. Vejamos:

Como v_a e v_b são porções de mesmo solvente contendo porções da mesma substância E, então teremos para a fração de E em v_a que chamaremos e_a :

$$e_a = \frac{\alpha}{100} \times v_a \quad \text{(V) em } v_b \text{ escreveremos, chamando } e_b$$

(*) NERNST — Zeit. für physik. Chem 8, 110, (1891).

a fração de E que se dissolve:

$$e_b = \frac{\alpha}{100} \times v_b \quad (\text{VI})$$

Dividindo (V) por (VI) teremos seguidamente:

$$\frac{e_a}{e_b} = \frac{v_a \cdot \frac{\alpha}{100}}{v_b \cdot \frac{\alpha}{100}} = \frac{v_a}{v_b} \quad \text{igual à (IV)}$$

já deduzida anteriormente.

Como v_a é fração de V por consequencia a quantidade extraída (e_a) é sempre inferior a E (II).

Eis a demonstração do êrro que se comete ao trabalharmos com métodos que preconizam uma extração simples do material.

De (IV) concluiremos que a quantidade de material extraído será tanto maior quanto maior fôr o "solvent ratio"; eis também a justificativa de se trabalhar procurando que as sifonadas tenham o maior volume possível. Conclue-se também a contra indicação do uso de grande quantidade de material em Soxhlet pequenos.

Aplicando-se as propriedades das proporções à relação (IV) teremos que:

$$\frac{e_b + e_a}{e_b} = \frac{v_b + v_a}{v_b} \quad \text{ou finalmente,}$$

$$\frac{E}{e_b} = \frac{V}{v_b} \quad \text{e} \quad \frac{E}{V} = \frac{e_b}{v_b} \quad (\text{VII})$$

seja: "a concentração da solução sifonada *depois do equilibrio*, é igual à da solução residual e igual a da solução total".

As igualdades (IV) e (VII) podem também ser escritas em conjunto:

$$\frac{e_a}{e_b} = \frac{v_a}{v_b} = \frac{V}{E} \quad (\text{VIII})$$

Esta equação nos dá a solução do problema no caso ideal. Uma vez que v_a , v_b , V e E são supostas constantes, tendo-se determinado e_a , ter-se-á o valor e_b .

A equação (VIII) terá portanto a forma de uma réta que passa pela origem dos eixos coordenados.

2.º *Caso prático usual*: Neste caso, uma vez que o tempo de contacto entre o solvente e o material não é suficientemente longo afim de se estabelecer o equilibrio, existindo sempre uma quantidade residual do solvente que permanece por embebição, cuja concentração em material dissolvido é maior que a concentração do solvente, sobre o material, ha gradiente de concentração.

Ademais não se trata de material formado por partículas impermeáveis mas se deixando atravessar pelo solvente: o “quociente de solvência” é pois muitíssimo menor.

Neste caso, devemos ter um fator de correção, que inicialmente chama-lo-emos de k . Este fator deverá ser constante se “os tempos de contacto entre solvente e material em cada sifonada forem iguais”: decorre daí a importância fundamental de ser regulada a vasão de refluxo sôbre o material, quando da aplicação do método proposto ao problema em discussão.

A solução não será tão simples, como no caso da equação do primeiro grau: veremos que a solução será representada por uma equação hiperbólica.

Tornando à expressão (IV) temos:

$$\frac{e_a}{e_b} = k \frac{v_a}{v_b} \quad (\text{V})$$

mas já vimos que:

$$e_b = E - e_a = SM/100 - e_a$$

como podemos representar:

$$e_a = y_1 M/100$$

sendo y_1 o por cento de extrato correspondente ao volume da primeira sifonada, ou então de (V) sabendo-se que:

$$E - e_a = \frac{SM - y_1 M}{100} = \frac{M(S - y_1)}{100}$$

concluiremos seguidamente que:

$$\frac{e_a}{E - e_a} = k \frac{v_a}{v_b}$$

donde teremos para o primeiro tratamento:

$$\frac{\frac{y_1 M/100}{SM - y_1 M}}{100} = k \frac{v_a}{v_b} \quad \text{ou}$$

$$\frac{y_1}{S - y_1} = k \cdot \frac{v_a}{v_b} \quad (\text{VI})$$

Se por outro lado temos que nos tratamentos subsequentes, a razão v_a/v_b se verifique conforme o exposto, (seja constante) então após x tratamentos unitários do solvente, teremos a repetição x . v_a/v_b .

Partindo da relação (VI) poderemos então escrever após x tratamentos:

$$\frac{y}{S - y} = k \cdot x \cdot \frac{v_a}{v_b}$$

sendo y o extrato correspondente às x sifonadas, no caso do Soxhlet.

Como no segundo termo, k e v_a/v_b são supostas constantes, poderemos substitui-las por outra constante que chamaremos de K ; então,

$$\frac{y}{S - y} = Kx \text{ ou desenvolvendo } =$$

$$y = K \times S - Kxy \text{ ou então } =$$

$$y + yKx = Kxs \text{ então } =$$

$$y (1 + Kx) = KSx \text{ donde}$$

$$y = \frac{x}{\frac{1}{KS} + \frac{x}{S}}$$

chamando a razão $\frac{1}{S} = a$ e também $\frac{a}{K} = b$, teremos portanto:

$$y = \frac{x}{b + ax} \quad (\text{VII})$$

Esta expressão também pode ser posta sob a forma:

$$\frac{1}{y} = \frac{b}{x} + a \quad \text{ou}$$

$$\boxed{y^{-1} = a + bx^{-1}} \quad (\text{I})$$

Esta é a equação (I) do trabalho Seleção de Solventes (Boletim Técnico n.º 22 do Instituto Agronomico do Norte) do presente autor.

III APLICAÇÃO

Havendo justificado o emprêgo da equação hiperbólica na representação do fenômeno da extração em Soxhlet, daremos (como fizemos no trabalho anteriormente citado) mais alguns resultados analíticos obtidos desta vez com a seguinte oleaginosa: murúmurú (*Astrocaryum murumuru*, Mart.).

Seguimos a marcha analítica identica àquela utilizada no primeiro trabalho desta série. Em resumo consta do seguinte:

“Tomámos vários Soxhlet de igual volume útil de sifonadas (v_a) pesámos 5 grs do material sêco (M) e convenientemente pulverizado (malha de 1 mm), colocamos em cartuchos apropriados e após carregarmos os extratores com quantidade de solvente adequada (em geral $2v_a + v_b$ é suficiente), começamos a extração aquecendo em banho-maria regulando *cuidadosamente a temperatura* de modo a obtermos uma vasão de refluxo *constante* sôbre o material.

Após 10 sifonadas recolhemos o extrato, recuperamos à parte o solvente, secamos cuidadosamente em estufa a vácuo até constância de pêso (*). Enquanto isso, adaptamos outro balão aos Soxhlet com idêntica quantidade de solvente e continuamos a extração durante mais 10 sifonadas, após as quais recolhemos o extrato, recuperamos o solvente à parte e secamos até pêso constante, com os cuidados prescritos pela técnica.

Recolocámos imediatamente outro balão com mais solvente e retornamos a extrair.

Convem observar que um mesmo balão servirá para procedermos ao número de sifonadas que fôr

(*) Pode ser usada a estufa a vácuo durante 3 horas com temperatura < 60° seguindo-se da secagem em dessecador até pêso constante.

necessário. Basta que após um número adequado de sifonadas o extrato seja passado rapidamente do balão para um erlenmeyer tarado e o balão, após a lavagem e carga com o solvente em uso, seja readaptado ao extrator”.

Os extratos foram secados cuidadosamente e os valores $1/y$ e $1/x$ computados e traçados em papel milimetrado.

Obtivemos assim dados suficientes para o calculo da equação hiperbólica retificada:

$$\frac{1000}{y} = \frac{1000}{S} + b \frac{1000}{x} \quad (\text{VIII})$$

O valor $1000/S$ é lido no ponto em que $1000/x = 0$ ou seja no lim. $1000/x$ quando $x \longrightarrow \infty$.

Por substituição na propria equação (VIII) obtivemos o valor b .

Eis em seguida os valores achados:

TABELA I

Murúmurú (*Astrocaryum murumuru*, Mart.)

SOLVENTE	b	S	A/b	N 40
Êter de petróleo	0,0580	53,57	321,8	1.4522
Benzina	0,0190	46,2	1138,9	1.4535
Benzeno	0,0505	43,8	405,8	1.4507
Cloroformio	0,0610	46,5	325,5	1.4505
Tetraclorêto	0,0135	43,6	1698,9	1.4510
Êter Sulfúrico	0,0440	40,0	568,2	1.4505
Acetona	0,0386	43,3	598,3	1.4508

De acôrdo com o exposto no primeiro trabalho já citado, temos dentre os solventes industriais experimentados (os três primeiros):

Mais eficiente (menor b)	= benzina
Maior poder de solvência (maior S)	= éter de petróleo
Mais seletivo (maior A/b)	= benzina

Dentre os solventes de laboratório (os restantes):

Mais eficiente	: tetraclorêto
Maior poder de solvência:	clorofórmio
Mais seletivo	: tetraclorêto

Merece observação o fato do índice de refração do extrato de benzina ser o mais próximo do valor referido pela literatura para o óleo de murúmurú, que, segundo JAMIESON (*), é igual à 1,4540 (40°C). Confirma-se a interpretação matemática do caso.

A fim de mantermos a maior uniformidade de tempo entre as sifonadas, seria mais aconselhável a utilização de uma série de Soxhlet perfeitamente iguais, onde cada grupo ou unidade nos daria o valor do extrato correspondente a determinado número de sifonadas.

Assim, com 8 Soxhlet de mesma capacidade, poderíamos formar quatro grupos de dois. O primeiro grupo nos daria os valores dos extratos para 10 sifonadas; o segundo grupo para 20 sifonadas e assim por diante.

Acontece no entanto que devido às dificuldades de se encontrar aparelhos Soxhlet com volumes de sifonadas exatamente iguais bem como aquecedores que possuam uniformidade de aquecimento em cada unidade de área, o método descrito na parte de aplicação pode ser empregado.

Após as primeiras sifonadas, o solvente em geral extraiu cerca de 90 a 95 % (dependendo da eficiência) do extrato total máximo teórico (valor S). O êrro que poderá haver com o aumento do tempo da sifonada ao se trocar o solvente

(*) JAMIESON, G. S. — Vegetable Fats and Oils, pg. 117, Ed. 1932.

com extrato pelo solvente puro é mínimo, não afetando o resultado final.

Decorre daí também, a conveniência de não se reduzir a menos de 10 o número de sifonadas iniciais.

Dos dados obtidos, calculados os inversos e traçados em um papel para gráfico, pode-se calcular a equação da reta usando qualquer dos processos clássicos: dos quadrados-mínimos (requer muito tempo); das médias ou pontos escolhidos.

CONCLUSÃO

Justificamos amplamente a aplicação da equação hiperbólica (I) na Seleção de Solventes.

Transcrevemos os resultados da aplicação do citado método para a escolha dos melhores solventes para o murumurú, oleaginosa que prolifera na Amazônia brasileira.

SUMMARY

In the present paper, the author describes a physico-chemical deduction of the hyperbolic equation already applied in order to find the most suitable solvents for processing oil-bearing seeds and cakes (See: Seleção de Solventes, Boletim Técnico do IAN, n.º 22, Dezembro de 1950).

Some new data on the extraction of murumurú (*Astrocaryum murumuru* Mart.) are also given.

RESUMÉ

L'auteur décrit, dans cette étude, une deduction physico-chimique de l'équation hyperbolique déjà appliquée au choix des solvants les plus appropriés au traitement des graines oléagineuses et de leurs torteaux. (Cf: Choix de Solvants, in: Boletim Técnico do IAN, n.º 22, décembre 1950).

L'auteur fait également connaître certaines données nouvelles relatives à l'extraction de l'huile de murumurú (*Astrocaryum murumuru*, Mart.).

ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit beschreibt der Verfasser eine physikochemische Ableitung der hyperbolischen Gleichung, die bereits angewendet wurde, um die geeignetsten Lösungsmittel für die Aufarbeitung von ölhaltigen Samen und von Ölkuchen zu finden (siehe: Seleção de Solventes, Boletim Técnico do IAN, n.º 22, Dezembro de 1950).

Auch werden neue Angaben mitgeteilt über die Extraktion von Murumurú öl (*Astrocaryum murumuru*, Mart).

AGRADECIMENTOS

O autor agradece ao Dr. Paulo Plinio Abreu pela revisão do texto em português.

Confessa-se agradecido ao Dr. Paul Ledoux e Dr. Phil. Harald Sioli, pela organização dos sumários em língua francesa e alemã, respectivamente.

